



TITLE:

力学系の立場から化学反応論を考える：「現象と応用」(近可積分ハミルトン系の数理と応用)

AUTHOR(S):

戸田, 幹人

CITATION:

戸田, 幹人. 力学系の立場から化学反応論を考える：「現象と応用」(近可積分ハミルトン系の数理と応用). 数理解析研究所講究録 2002, 1282: 17-30

ISSUE DATE:

2002-09

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/42390>

RIGHT:

力学系の立場から化学反応論を考える

戸田 幹人 (Mikito Toda)

630-8506 奈良市北魚屋西町 奈良女子大学理学部物理科学科

e-mail : toda@ki-rin.phys.nara-wu.ac.jp

1 はじめに

近可積分ハミルトン系の研究会において、化学反応論という標題を見た人は、「化学反応は、近可積分系の現象か？」と疑問を抱くことだろう。実は、反応過程の多くは、可積分系から遠く離れた現象である。この点は、最初に押えておく必要がある。そうでないと、化学反応論に関して間違った印象を与えることとなろう。それでは、近可積分ハミルトン系の研究と化学反応論の接点は何処にあるのか。

これに関しては、次の三点があると考えられる。第一に、近可積分ハミルトン系の研究が、化学反応に関与し得る相空間構造の多様性に関して、それを理解する手がかりを与えるのではないか、という点である。ここで念頭においている相空間構造として、非線型共鳴の成す網の目 (Arnold web) や、法双曲的多様体、その安定多様体と不安定多様体、それらの交叉構造がある。これらの相空間構造が、化学反応論の文脈において、どのような場面で登場し、どのような役割を演じるのか、に関しては後で述べる。第二に、系のパラメータの変化の下で、これらの相空間構造の示す分岐現象に興味があるが、それに関して、近可積分系の研究が知見を与えるのではないか、という予想している。これらの分岐現象は、化学反応論の文脈の中で、反応の制御や機能の発現において重要な役割を担っているのではないかと推測している。第三に、近可積分系の方法論の破綻が、新たな現象の発見につながるのではないか、という期待がある。最初に指摘したように、反応論の多くの現象は近可積分系の範囲外にあるが、そこで起っている現象を解析する手段は、まだ極めて限られている。そのような中で、近可積分系の方法の破綻が、どのようなメカニズムに基付いているのか、という解析が、近可積分系に属さない系の挙動を理解する糸口とならないか、という期待である。

これらの期待が満されるか否かは、今後の研究に依っているが、一点指摘しておきたいことは、多自由度ハミルトン系に関して、その相空間構造に対する研究が、まだ、ほとんど存在していない事である。特に、反応論は、様々な現象に結び付いたモデルの宝庫であるとも言える。我々が現在持っている解析手段（および、その延長）によって理解可能であるかどうかは分からないが、近可積分系の研究と反応論の研究の交流は、今後も持続的に続けるべきものであると考える。

他方で、近可積分系という問題設定の持つ限界に関しても指摘しておく必要がある。その第一は、近可積分系で扱われるモデルにおいて、ほとんどすべての場合、第ゼロ近似である可積分系が既知である、という前提から出発している点である。これに対して、反応論のハミルトニアンでは、多くの自由度が相互作用しており、何を第ゼロ近似とするのが良いのか、という出発点そのものが自明でない。さらに重要な事は、反応過程の場面に応じて、自由度間の相互作用の実効的な強さが変化するため、大域的に有効な第ゼロ近似が存在しない点である。この時、相空間のそ

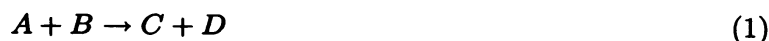
それぞれの領域で有効な第ゼロ近似を、大域的に、どのようにして接続していくのか、が問われてくる。従来の可積分系の研究には、このような問題意識が全くといっていいほど見られない。第二に、ハミルトン系の問題設定では、登場する自由度が、最初から最後まで固定されている点である。これに対して、溶液中の反応過程では、系は「開いて」いる。例えば、反応に直接に関与する溶質分子以外に、その周囲に存在する溶媒分子が重要な役割を演じる場合を考えてみよう。生体内での化学反応は、このような場合に属する。この場合、溶質分子の周囲に存在する溶媒分子そのものは、時々刻々入れ替わるが、これらの溶媒分子が形作る構造は維持される。このように、関与する自由度の交代にも関わらず、維持される構造に関して、ハミルトン系、あるいは、より一般的に力学系の枠組みの中でどうとらえるのか。このような方向性を持った研究が現れなければ、周囲の揺らぐ環境の中での反応過程を扱う研究は、それらの外界を「熱浴」として扱う旧来の陳腐な方法論を抜け出せないことになる。

以上の点を念頭に置いた上で、以下では、化学反応動力学とハミルトン系カオスの接点を、より詳細に探っていくことにしよう [1][2]。なお、ここでは主に古典論の枠内での問題のみを扱うが、本来、化学反応は量子現象であり、カオスにおける量子古典対応の問題を忘れるわけにはいかない。しかし本論では、この点に関しては簡単に論じるにとどめる。なお、本論は、研究会で実際に話した内容にとどまらず、そこでは論じなかった話題を含めてまとめた事をお断りしておく。

2 単分子反応論

化学反応の動力学を、ハミルトン系のカオスとして研究するには、いわゆる「単分子反応論」に基付いた、統計的反応論の枠組みが適している。単分子反応論では、反応に関与する分子が衝突過程によって出会った後に関しては、閉じた系のダイナミックスを扱う事になる。従って、単分子反応論の枠組みは、全系を閉じたシステムとして扱う、ハミルトン系の枠組みが適している。これからすぐ分かるように、溶液中の反応や、輻射を伴った緩和過程が重要となる分野に関しては、別の取り扱いが必要である。この事を押えた上で、ここでは、気相の化学反応を念頭に、統計的反応論の諸前堤を復習する [3]。

図 1 に示したのは、気相中の化学反応における、統計的な反応論の論理構成の模式図である。統計的な反応論の論理構成は、図に示すように二段構えになっている。まず第 1 の段階は、反応に関与する分子達が出会う過程である。図 1(a) に示すように分子達は、空間中をランダムに動き回り、それらが出会う過程は完全に確率的である。従って、たとえば



という反応では、マクロな反応係数 K は、分子 A 、 B の濃度 $[A]$ 、 $[B]$ に比例し、

$$K \propto [A] * [B] \quad (2)$$

と表される。この比例係数を k とする。 k はミクロな反応係数であり、図 1(b) に示す過程、即ち、分子 A と B が出会った後、それらを構成する核子が組み変わって C と D となり、分かれていくダイナミックスを特徴付ける。

反応過程論では、図 1(b) に示す過程を「単分子反応論」と呼んでいる。その意味は、気相中の反応過程では明らかのように、分子 A と B が出会った後の過程を、一つの孤立系のダイナミックスとして考え、ミクロな反応係数 k を、この孤立系のダイナミックスから求めるようにするものである。この時、二つの異なるレベルにおいて、別の意味での「統計性」が仮定されている事に

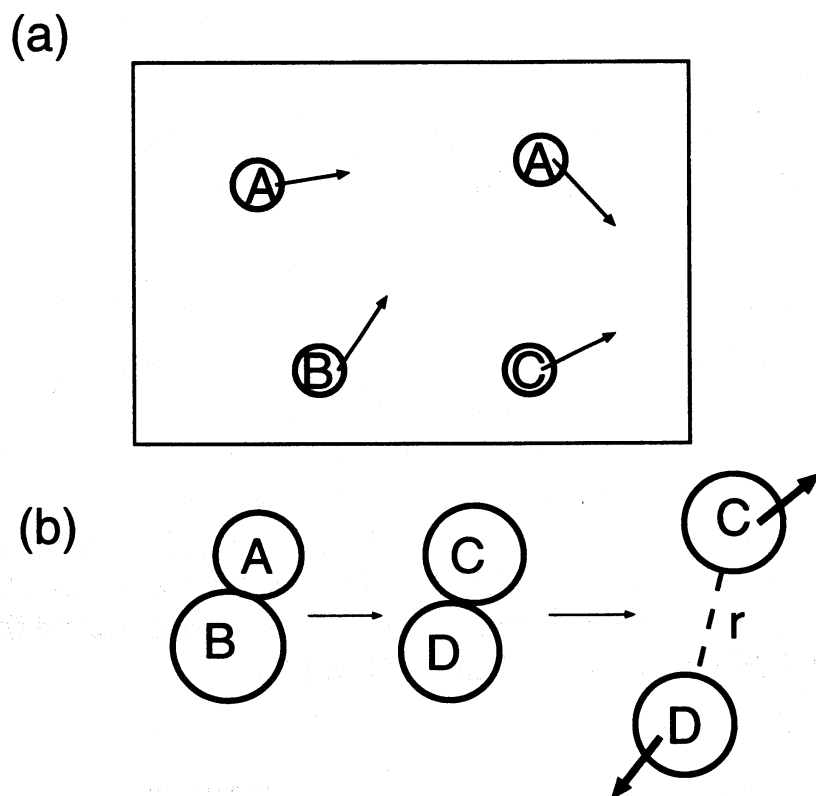


図 1: 化学反応過程の模式図

- (a) 反応に関与する分子が、ランダムに出会う。
 (b) 出会った分子達が組み替わり、反応に至る。

注意する必要がある。一つは、分子の出会い方の統計性であり、もう一つは、出会った後のダイナミックスの統計性である。この異なる二重の意味における「統計性」の仮定に関して、より詳しく議論しておこう。

まず、出会い方の「統計性」に関してである。近年、分子線とレーザーを用いた実験では、反応過程に関与する分子の状態に関して、その初期状態の制御の可能性が追求されてきた。先ず実現されたのは、全角運動量 J の値を制御することである。衝突と反応の全過程を通じて全角運動量は保存されるから、この値が異なる過程を識別する事は、反応のダイナミックスに内在的な「統計性」を観測するために必須の手続きであった。次に問題になるのは、反応に関与する分子達の出会い方の制御である。図 1 では、分子達を球形に描いたが、もちろん実際には、これらの分子には形があり、それらがどのような向きで出会うかによって、その後の反応過程は異なる。さらには、幾何学的な意味での「分子の形」のみでなく、それぞれの分子の運動状態を含めた意味で、それらの出会い方が、反応過程のその後の進行に影響を与える可能性がある。

分子の出会い方が、反応のその後の進行に、どの程度の影響を残すかという問題は、反応過程のエルゴード性を問うている事に他ならない。ここで、上述の第二の「統計性」が登場する。即ち、反応過程において、初期条件依存性がどの程度残っているのか、という問題である。「単分子反応論」の枠組みでは、この問題は、分子集団という孤立した有限自由度系が、どの程度の内在的な「統計性」を持っているか、という課題であり、統計的反応論の基礎付けに結び付く。他方

で、この課題は、ミクロな系の力学からマクロな現象へと、漸近的に系の大きさを変化させたときに、どのようにして統計性が現れるのか、という「統計力学の基礎付け」とも関連する。特に、分子集団のダイナミックスが、本質的には量子力学であることから、反応動力学の課題は、メゾスコピック電気伝導の分野とも共通する問題を提出していることが分かる。

以上に述べてきた議論から明白なように、「単分子反応論」は、高自由度ハミルトン系のカオス、および、そこでの量子古典対応の問題と密接に関わってくるのである。

3 遷移状態理論

分子が出会った後のダイナミックスが、ハミルトン系のカオスの統計的性質の問題と密接に関連してくる。この時、従来の統計的反応論では次のように考える。図 1(b) に示す様に、 C と D の距離 r を、反応過程の進み具合を表す座標と考え、「反応座標」と呼ぶ。この時、 C と D の結合を切るには、一般にエネルギーが必要である。従って、 $A + B \rightarrow C + D$ で示した反応が起るには、反応座標 r にエネルギーが集まらなければならない。この状況を、反応座標 r を横軸に、 r のポテンシャルエネルギー V を縦軸に、模式的に描いたものが図 2 である。図 2 において、 r のポテンシャルの山の頂点を「遷移状態」と呼び、ポテンシャルの底から「遷移状態」までのエネルギーの差が、この反応過程のエネルギー障壁の大きさを示す。

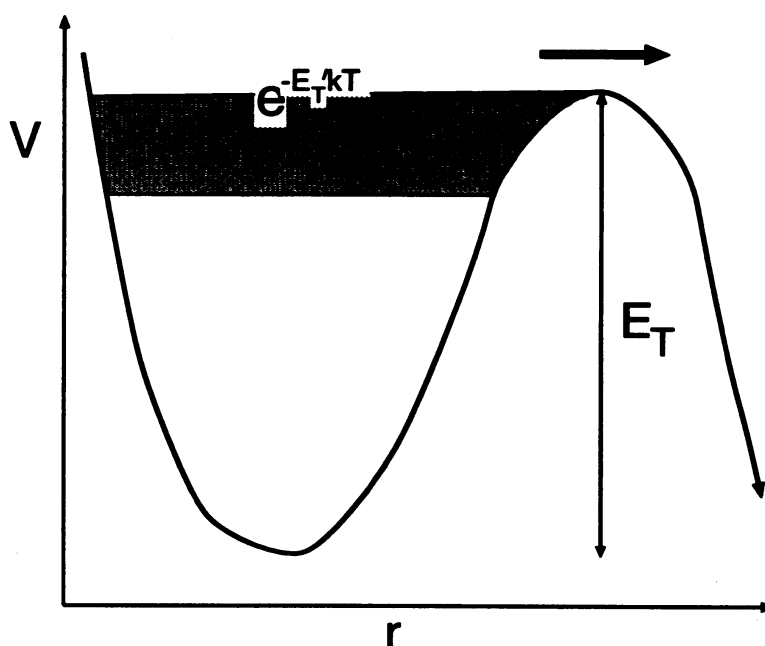


図 2: 統計的反応論の模式図

図 2 において、ポテンシャルの井戸の中におけるダイナミックスが、図 1(b) の前半に示した過程、即ち、分子 A と B が出会った後、それらを構成する核子が組み変わって C と D となる過程に相当する。従来の統計的反応論では、この過程はエルゴード的であると仮定され、この仮定に基いて、等重律の仮定を適用する。この時、反応に先立つ衝突過程における、分子達の出会い方の記憶は、分子集団の組み替えの過程で忘れ去られ、初期条件に依存しない「反応係数」が定義されることとなる。

上に説明した統計的反応論の前提を、特徴的な時間スケールを用いて述べておこう。分子 A と B が会ってから反応が起るまでの時間スケールを、反応時間 t_R で表し、分子 A と B が会って形成される分子集団が、等エネルギー面をエルゴード的に訪問するのに要する時間を、エルゴード時間 t_{er} で表すとしよう。この時、統計的反応論の前提は、

$$t_R \gg t_{er} \quad (3)$$

と書く事ができる。言い換えれば、この系は、衝突してから反応が起るまでの時間の間に、相空間における等エネルギー面を隈無く訪れている事が仮定されている。

ここで、通常の統計力学における「エルゴード仮説」と異なり、エルゴード時間を有限と考えていることに注意しよう。エルゴード時間の有限性は、反応過程が対象としている系の相空間が、言うなれば「開いた相空間」である事、即ち、「反応」という出口があるという事と関係している。「開いた相空間」に対して、「閉じた相空間」を前提とした統計力学を適応できるためには、反応が起こるよりも早く、実効的な意味で「エルゴード性」が実現していなければならない。上述の条件は、そのためのものなのである。

従来、統計的反応論では、通常の統計力学と同様に、自由度の数が大きくなれば成る程、「統計性」が良く成立するだろうと考えられてきた節がある。しかし、「エルゴード時間」の長さが、おおまかに見積もって、自由度の関数として指数関数的に増大すること(これは、状態数が指数関数的に増大することから来る)を考えると、そのように結論することは、すぐにはできない。むしろ、自由度の数が大きければ大きい程、文字通りの意味でのエルゴード性は、達成するのが困難になる。この所にこそ、ミクロからマクロへと移行する際に、統計性がどのように現れて来るのか、という問題が存在するのである。

4 分子内振動エネルギー再分配

仮に、分子集団を構成する自由度の全てに対して、「エルゴード仮説」を適用できるとしよう。この時、通常の統計力学にならって、全系の中で、反応座標を「小さな部分系」と考え、それ以外の自由度との間の相互作用が小さいと仮定すれば、正準分布を導出する標準的な方法が適用できる。このようにすると、反応座標のエネルギー分布は $\exp(-E/k_B T)$ で与えられる。ここで、 E は反応座標のエネルギー、 k_B は Boltzmann 定数、 T は反応座標以外の自由度の温度である(図 2 を見よ)。このように、分子内の自由度に対して(局所的に)熱平衡を仮定することが、これまでの統計的反応論の前提だったのである。

本当に、このようにして「温度」を定義する事ができるかどうかは、実験的に検証する以外にない。実際に、そのような試みが成されている [4]。彼らの実験は、気相反応ではなく、有機溶媒中における異性化反応であり、図 1(b) に示した反応とは異なる点が多いが、そこで検証されている論点は、本質的には同じである。即ち、分子集団を構成する自由度の全体を「熱浴」と考えることができるかどうか、が問われている。

彼らの実験では、有機溶媒中の溶質分子をレーザーを用いて励起し、その後の冷却過程を、共鳴ラマン散乱を用いて観測した。共鳴ラマン散乱を用いると、個々の分子振動に対するエネルギー分布を観測することができる。それによって、分子内のエネルギー分布が、実際にギブス分布になっているかどうかを、検証することができるのである。その結果は否定的であった。即ち、レーザー励起後、数ピコ秒の時間スケールの間に、溶質分子を構成する自由度において局所熱平衡は達成されなかった。

この実験が示すように、従来の意味での「エルゴード仮説」を適用できないとすると、ポテンシャルの井戸の内部における、ダイナミックスの諸相が問われる事になる。これが、分子内振動エネルギー再分配 (Intra-molecular Vibrational-energy Redistribution、略して IVR と呼ばれる。) の問題である。そこでは、第ゼロ近似である調和的な振動モードの間で、非線型な相互作用によって、どのようにエネルギーのやり取りが成されているか、という問題が扱われる。力学系の研究者ならば、すぐ分かるように、この問題は、Fermi-Pasta-Ulam 以来、非線型振動子のダイナミックスにおいて中心的な課題である。

5 アーノルドの網の目

前述の実験を始めとして、近年の実験的研究の進展は、統計的反応論の諸前提を、具体的な反応過程において検証する段階に来ている。その中で、従来の統計的反応論ではエルゴード的と仮定されてきた、ポテンシャル井戸の中のダイナミックスに対して、ハミルトン系のカオスの研究成果を応用しようという動きが出てきた [5][6]。

力学系の立場では、ポテンシャル井戸の中のダイナミックスは、非線型共鳴の網の目 (アーノルドの網の目) の上の挙動である。しかし注意しなければならないのは、「非線型共鳴の網の目」という描像が、可積分系からの摂動に基付いたものに他ならない点である。特に、いわゆる「アーノルド拡散」は、一つの非線型共鳴が、他の共鳴から離れている状況を前提にしており、反応動力学が念頭においている状況とは全く違う。

反応に関与するのは、ポテンシャルの井戸において遷移状態近傍 (図 2 で、斜線が引いてある領域) のダイナミックスである。この領域では、次の二点が新たに問題となる。第一に、この領域では、非線型共鳴が互いに交叉や重なりを起こしていると予想される。このような場合には、後で述べるように、むしろ「アーノルドの網の目」の大域的な様相の方が、より重要である。第二に、ポテンシャルの井戸から遷移状態へ向かうダイナミックスでは、ポテンシャルの鞍点に関与している。言い替えれば、「アーノルドの網の目」と、ポテンシャル鞍点とが、どのようにつながっているのかが問われる。従って、この領域のダイナミックスは、ポテンシャルの底からの摂動では扱えない可能性がある。

このように、反応動力学のダイナミックスには、近可積分系の方法論では、直接には解析できない問題が重要な課題となる。この点に、近可積分系の研究と反応動力学の研究の (現時点における) 差が、典型的に現れている。今後、この境界領域の研究が活発になるためには、この落差を自覚的に埋めていく必要があるであろう。

上述した第一の問題に対して、摂動論 (と、その破綻) という立場から、できる限りの接近を試みてみよう。そのために、「アーノルドの網の目」の成す階層構造に注目する (図 3 を見よ)。階層構造と言っても大仰なものではなく、集合論の包含関係に基付くものにすぎない。一般に、時間に依存しないハミルトニアンを持つ n 自由度系では、 s 個の独立な非線型共鳴が交叉し得る (ただし、 $1 \leq s \leq n-1$ である)。 s 個の共鳴の交叉は、 $s-1$ 個の共鳴の交叉領域に含まれている。この包含関係を図式化したのが Hasse 図式である。

ここで、非線型共鳴の重なりに関しては、後で取り入れることにして、複数の独立な非線型共鳴の交叉領域が、相空間の中で、どのようにつながっているのかに着目しよう。この情報を与えるのが Hasse 図式である。一般に多自由度ハミルトン系の相空間構造を図式化するのは困難であるが、非線型共鳴の交叉領域のつながりに関しては、Hasse 図式が有用であろう。

Hasse 図式上で見たダイナミックスに関して、その興味ある点の一つは、カオスに関与する自由度の数の変化が特徴付けられる可能性である。一般に、 s 個の独立な非線型共鳴が交叉している領

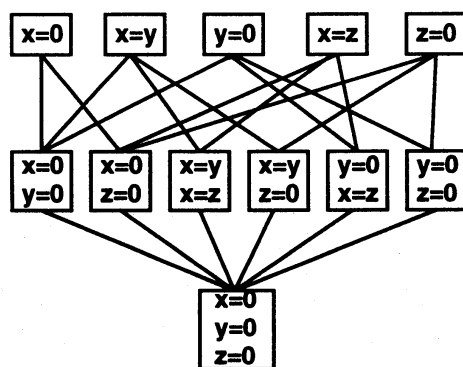


図 3: 共鳴の成す階層構造を Hasse 図式で示す

域では、 s 個の（共鳴によって結合した集団的な）モードがカオスに参加している。これは、カオスに参加している実効的な自由度の数が、 s 個である、と言い替えてもよい。この意味で、Hasse 図式のつながりは、カオスに参加する自由度の数が、時々刻々、変化して行く様子を示す可能性がある。これは、反応動力学において、「熱浴」（必ずしも平衡統計力学の意味での熱浴ではなく、反応に対するエネルギー供給源として）の大きさを、どのように特徴付けるのか、という問題と関連する。

もう一つの興味は、拡張された意味での「アーノルド拡散」は可能か、という問題である。いわゆる「アーノルド拡散」は、孤立した非線型共鳴に沿った（必ずしも拡散的ではない）運動である。それにならって、非線型共鳴の交叉領域に沿った運動は可能か、という問題がある。一般に、 n 自由度系では、 s 個の独立な非線型共鳴が交叉した領域は、作用変数の空間において、 $n-s-1$ 次元である。従って次元に関する限り、 $n \geq 4$ の時、作用変数の空間において交叉領域に沿った、「アーノルド拡散」と同様な運動が可能である。これが実際に可能であるかどうかは、それを可能にする相空間構造の存在に依る。

このように、この Hasse 図式に、共鳴の重なりによるカオス領域の大域化の情報を加えることで、多自由度ハミルトン系のダイナミックスに関して、粗視化された描像を取りだせる可能性がある。この方向の研究は進行中であり、結果は近い将来に公表する予定である。

近年の分光学は、高励起振動状態の分子のスペクトルに、階層構造が見られることを示している [7]。実験で観測される振動スペクトルの階層構造と、ここで議論した非線型共鳴の成す階層構造が、どのように関連するのかは興味ある問題である。この方向を目指した研究も進展中である。

6 法双曲的不変多様体

化学反応は、一つのポテンシャルの井戸から、別の井戸へと渡り歩く過程である。従って、前述した問題、即ち、一つのポテンシャル内のダイナミックスの解析は、反応動力学にとって「局所」的な問題である。ここでは、より「大域」的な課題、即ち、複数あるポテンシャルの井戸を経由していくダイナミックスに注目する。

「遷移状態」という概念は、複数あるポテンシャルの井戸の「境界」を成す状態であると考えられている。この描像は、反応過程において、一次元的な「反応座標」を取りだすことができる、という前堤に立っている。一般に、多自由度ハミルトン系において、このことは決して自明のことではない。化学反応の立場から言えば、化学結合が切れる過程は一次元的であるかもしれない

が、たとえば、分子の変形を伴う反応過程を考えれば分かるように、一次元的な「反応座標」では不十分な場合もある。

このように考えると、「遷移状態」という概念を、(もし可能ならば) 力学系の立場から基礎付けられないか、という研究の動機を理解できよう。そのような研究は [5] に始まる。しかし、これらの一連の試みは、少数自由度系のカオス、特に 2 自由度系の特殊性に全面的に依存しており、3 自由度以上の系への直接的な拡張はできない [8]。従って、あらためて、高自由度系のカオスの研究の発展と、その成果の反応過程論への応用が必要である。

その中で、従来の反応過程論における「遷移状態」の概念の拡張のために、法双曲的不変多様体の考えが有用だろうという提案が Wiggins によってなされた [9]。その模式図を図 4 に示す。

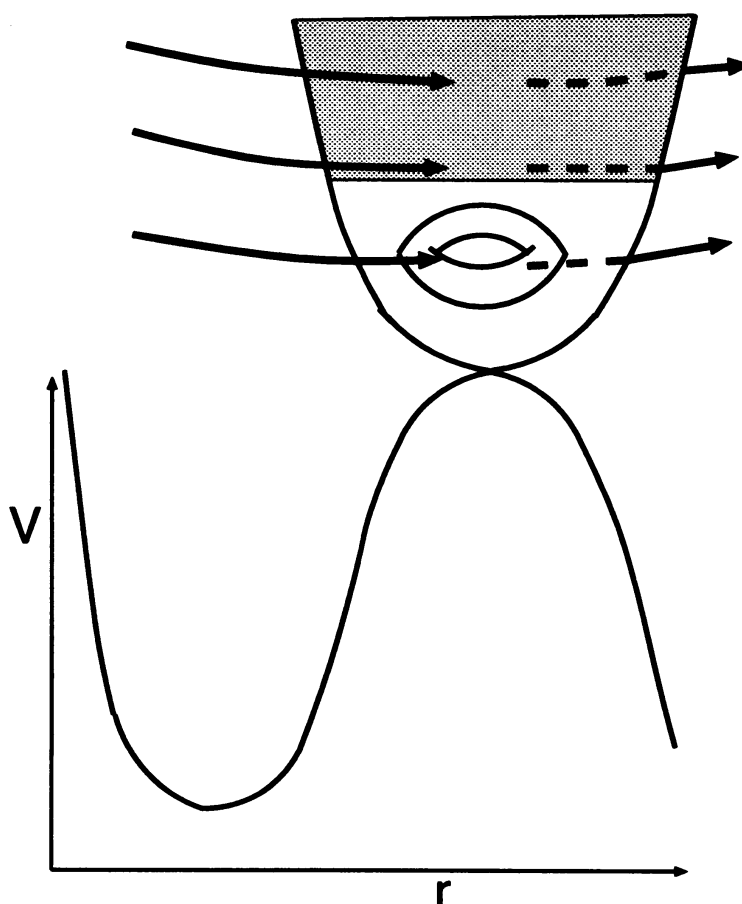


図 4: 遷移状態を法双曲的不変多様体と考える

図 4 において、ポテンシャルの山の上に描かれているのは、反応座標以外の自由度の運動である。ポテンシャルの頂上近傍では、反応座標とそれ以外の自由度は分離しているので [10]、反応座標以外の自由度から構成される不変多様体を考えることができる。これが、「法双曲的」と呼ばれるのは、不変多様体の法線方向の不安定性が、接線方向の不安定性よりはるかに強い、という意味である。これは、次のように考えれば理解できる。ポテンシャルの頂上の少し上における運動を考えると、反応座標以外の運動は、調和振動子の集まりと考えることができよう。図 4 において、ポテンシャルの頂上の上に描かれているトーラスは、この運動を示す。この時、反応座標方向は不安定なので、このトーラスは双曲的トーラスとなっている。ポテンシャルの頂上におい

て、さらに上の運動を考えると、反応座標以外の自由度の間の相互作用によって、トーラスが崩壊しカオスが発生する。これが、図 4 では、法双曲的不変多様体において塗り潰された領域である。この時、このカオスが弱ければ、双曲的不変多様体はそのまま維持される。ポテンシャルの頂上を、さらに上に行くと、反応座標以外の自由度のカオスの強さが、反応座標方向の不安定性と同程度となり、反応座標方向とそれ以外の自由度の区別は意味がなくなる。即ち、法双曲的不変多様体は存在しなくなる。この法双曲的不変多様体の存在範囲は、クラスターなど有限系の一次相転移における、固相と液相の中間領域を力学系の立場で解析する時、重要となるのではないかと予想される。

7 ヘテロクリニック交差の枝分かれ

統計的反応論はもちろんの事、上に述べた法双曲的不変多様体においても、反応過程の解析において、力学系の概念を局所的に用いているという点では同様である。しかし、後で述べるように、たんぱく質の折り畳みや、酵素反応、超分子における機能発現等を力学系の立場から考えるには、相空間をより大域的に解析する必要がある。

相空間の大域的な解析において鍵となるのは、法双曲的不変多様体の安定多様体と不安定多様体の交差である。ここで、この交差の次元を考える。 n 自由度系の相空間の次元は $2n$ であるから、 $2r$ 個の法線方向を持つ法双曲的不変多様体の次元は $2n - 2r$ である。ここで、ハミルトン系のリャプノフ数が、正と負の対となっている事に注意する。この法双曲的不変多様体の安定多様体と不安定多様体の次元は、それぞれ $2n - r$ である。ここで、二つの法双曲的不変多様体が、それぞれ $2n - r_1$ と $2n - r_2$ の次元を持つとする。この時、これらの多様体から出る安定多様体と不安定多様体の間の交差の次元は、 $2n - r_1 - r_2 - 1$ である。ここで、交差が等エネルギー面上にある事を考慮した。この次元の内、一つは軌道の方角を向いているので、ポアンカレ断面を取れば、交差軌道の特徴付ける次元は $2n - r_1 - r_2 - 2$ である。これから、 $n \geq 3$ の時、交差そのものが空間的な広がりを持っていることが分かる。この時、或る一つの法双曲的不変多様体から出る交差軌道を連続的に動かしていくと、交差に枝分かれが生じ、異なる法双曲的不変多様体につながる交差軌道に変化する可能性がある事が予想される。実際、このことは、三原子系のダイナミックスで確かめられている [11]。

以上に素描した、枝分かれのある交差を模式的に描いたのが図 5 である。ここで、個々の遷移状態上にある法双曲的不変多様体は、その安定多様体と不安定多様体の間の、枝分かれのある交差によって、ネットワーク上に結び付いている。なお、この図で示してあるのは、エネルギー障壁としての遷移状態の間の交差なので、上の議論において常に $r = 1$ である。しかし、交差の議論において明らかなように、法双曲的多様体の間の交差は、異なる次元を持つ多様体の間でも可能である。これは、反応障壁という概念を、従来の「反応座標方向のエネルギー障壁」という見方から、より一般的な概念に拡張する必要性を示している。たとえば、従来「エネルギー障壁」と対比的に用いられてきた「エントロピー障壁」も含めて、力学系の立場から統一的な議論ができる可能性を意味する。このことを含め将来的な展望として、次の節で、「反応過程における動的相関」の問題を議論しよう。

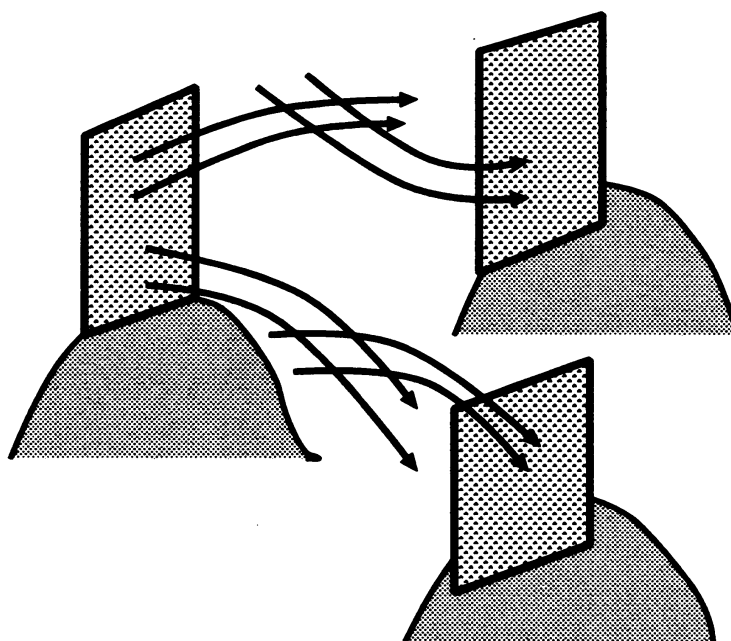


図 5: 複数の法双曲的多様体の間をつなぐ交差の枝分かれ

8 反応過程における動的相関

たんぱく質の折り畳みや、酵素反応、超分子における機能発現等を、力学系の立場から考える時、これらは、多谷ポテンシャル上のダイナミクスとして、まとめる事ができる。ここで、「多谷ポテンシャル」という事を強調する理由を明らかにしておこう。上記の一連の現象では、反応過程が分子の変形などを伴っている。従って、反応座標が定義できるとしても、それは集団的自由度である。しかも、関与する相互作用が、水素結合やファンデルワールス力など、共有結合と比べて弱い相互作用であり、共有結合を切る場合に比べて、エネルギー障壁の低いポテンシャルの山を、複数個越えていく過程である。これが、「多谷ポテンシャル」という意味である。この時、個々のエネルギー障壁を越えていく過程が、完全に統計的ならば、たとえば、たんぱく質が折り畳むのに、宇宙の寿命よりも長い時間がかかってしまうであろう。これは、Lethental のパラドックスとして知られている。これから次のような推測ができよう。即ち、分子レベルにおける反応過程では、複数のポテンシャルの山を越えていく過程の間に、力学的な相関があるのではないか。これらの力学的相関の有無が、生体内化学反応における効率に、重要な役割を演じているのではないか。

今の段階では、このような考えは純然たる推測でしかないが、力学系の立場から反応過程論を再構成しようとする時、大きな目標とすべき課題である。

そのための第一歩として、反応障壁の概念を、「反応座標方向のエネルギー障壁」という見方と、「エントロピー障壁」という見方を含めて、統一的にとらえる事を考えよう。そのためには、ポテンシャルの鞍点の間を結ぶヘテロクリニック交差のみではなく、ポテンシャルの鞍点と、ポテンシャルの井戸内にある法双曲的不変多様体の間を結ぶヘテロクリニック交差をも考える必要がある。これが、ポテンシャルの井戸の内部のダイナミクスと、ポテンシャル鞍点に向かうダイナミクスの接続の問題である。ポテンシャル井戸内の法双曲的不変多様体は、非線型共鳴の成す Arnold の網の目の作り出す双曲的な共鳴トーラス等に相当すると考えられるが、現時点ではほと

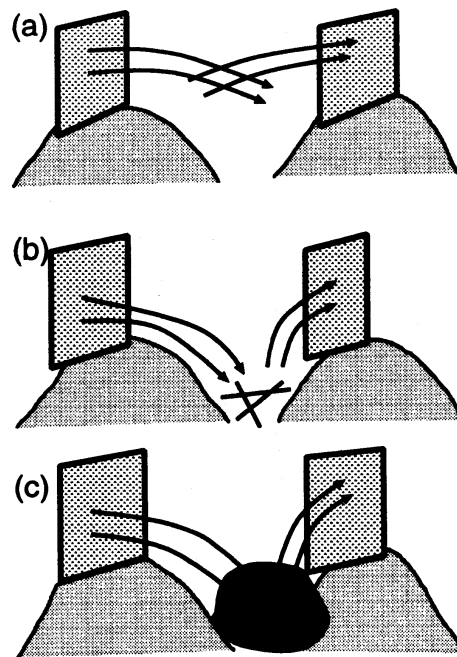


図 6: 法双曲的多様体間の動的相関の有無を示す模式図

- (a) 直接的なヘテロクリニック交差が存在する場合、動的相関が強い。
- (b) 直接的な交差は存在しないが、ポテンシャル井戸における Arnold の網の目が疎である場合、弱い動的相関が存在する。
- (c) 直接的な交差が存在せず、ポテンシャル井戸における Arnold の網の目が密である場合、動的相関は無い。この場合、統計的反応論が成り立つ。

んど研究が成されていない。

これら高次元における Arnold の網の目の構造を含めて、法双曲的不変多様体間のヘテロクリニック交差が示すであろう、力学的な相関のメカニズムの概念図を、図 6 に示した。

ここで、図 6(a) は、二つの法双曲的不変多様体の間に直接的なヘテロクリニック交差がある場合である。この時には、二つのポテンシャルの山を越える過程の間に、強い動的相関がある。図 6(b) は、二つの法双曲的不変多様体の間に直接の交差がなく、それぞれの安定多様体と不安定多様体は、ポテンシャル井戸内における Arnold の網の目の双曲的共鳴トーラスに漸近する。しかしこの時、Arnold の網の目が疎であるならば、力学的相関は、完全には失われることが無い。これは、動的相関が弱いながら存在する場合である。最後に、図 6(c) は、二つの法双曲的不変多様体の間に直接の交差がなく、しかも、Arnold の網の目が密な場合である。この時は、二つの山を越える過程は、完全に統計的である。上記の概念図において、ポテンシャル井戸内における Arnold の網の目の粗密が、いわゆる「エントロピー障壁」の実質であると推測される。

以上に素描してきた議論はすべて古典論であるが、不変多様体上のダイナミックスの量子化の問題も興味深い。法双曲的不変多様体の安定多様体、不安定多様体上のダイナミックスは集団運動であるから、これは、量子系における部分的な集団運動の取り出しと、その量子化を意味する。これが、量子系における集団運動の生成と崩壊に対して、手がかりを与えないであろうか。

9 構造不安定性が機能を生み出す

前の節で模式図を示したのは、単分子反応における相空間構造を念頭においていた。生体反応における機能という立場から興味があるのは、この相空間構造が、周囲の分子集団の影響の下で、どのような変化をこうむるか、という問題である。例えば、周囲にある分子集団がAであった場合には、図 6(a) のようであった相空間構造が、別の分子集団Bが周囲にあるときには、図 6(b) または図 6(c) に示されるような相空間構造に変化したとしよう。これは、周囲にある分子集団がAであるかBであるかに応じて、考えている反応の効率が大きく変化する可能性を示している。言い換えれば、考えている反応過程は、周囲にある分子集団がAであるかBであるかを「識別」している事になる。

このように、相空間構造の枝分かれの仕方が、系の外界に応じて分岐を起すとき、このメカニズムを利用して、反応過程の変化を「機能発現」に結び付ける可能性が開ける。あるいは、「構造不安定な力学系が、機能発現を担う」と言っても良い。もちろん、すべての構造不安定性が重要なのではなく、「どのような構造不安定性が、どのような機能を生み出すのか」という、相空間構造のデザインの問題が鍵であると言える。このような相空間構造のデザインの解析を通じて、この力学的な相関の強弱を理解し、さらにはコントロールすることが可能にならないであろうか。

従来、数学者たちの行う力学系の研究は、「構造安定性」を重視し、双曲的な構造を持つ力学系に重点を置いてきた。これは、非双曲的力学系の研究が数学的に困難を極める、という事があったにせよ、「構造安定性」の概念が（あるいは、その Smale 流の定式化が）邪魔をしてきたとも言える。しかし、自然現象を対象とする者達の立場からは、このような立場からの「一般性」の特徴付けは、むしろ特殊なのだ [12]。ここで示唆してきた様に、「構造不安定」な力学系の中に、反応過程にとって重要なメカニズムが潜んでいるとするならば、我々は、そのような力学系の研究にこそ、向かっていくべきであろう。

10 粒子描像から場の描像へ

考えている分子集団のダイナミクスに対して、その周囲にある溶媒の形成する構造を含めて、力学系の立場から研究することは可能だろうか。これが、最初に述べた「開いた力学系」の問題であった。ここでは、同種粒子系が形成する構造を、力学系の立場から研究するための方法に関して、一つの提案を行う。それは、標語的に言えば、「粒子描像」の中から「場の描像」を導き出す試みである。

構成粒子が入れ替わりながら、なおかつ維持される構造をとらえるために、同種粒子系の持つ対称性に着目しよう。そのようなハミルトニアンは、粒子の交換に関して対称であるから、その相空間構造は、粒子の交換に対応する置換群によって、互いに移り変わる。従って、上述の法双曲的な多様体も、置換群による対応関係を持つはずである。この時、さらに、置換群で互いに移り変わる多様体達の間で、それらの安定多様体と不安定多様体の交差が存在するとする。すると、これらの多様体は、粒子を交換するダイナミクスによって互いに移り変わりながら、その構造は不変である。このような構造が、粒子数を大きくしていく漸近的な極限において存在していれば、それは、「構成粒子が入れ替わりながら、なおかつ維持される」と言えるであろう。これが、粒子的な描像に基くハミルトニアンから、同種粒子系の相空間構造を特徴付けるためのアイデアである。現在、このような計算を計画中であるが、興味を持たれた方からの議論を歓迎したい。

11 最後に

本稿では、今後の展望に向けた概念的な話に終始したが、ここで述べたプログラムを実行するには、法双曲的不変多様体から出る安定多様体、不安定多様体の解析が必要不可欠である。今、そのような方向に向け、具体的な研究が進みつつある。その結果は、近い将来に公表できるであろう。

高次元ハミルトン系の相空間構造の研究は、まだ、始まったとすら言えない段階にある。しかしながら、この間の遅々たる研究の歩みは、ここで述べた程度の推測を語れる程度にはなっている。この中で筆者が強調したいのは、高次元ハミルトン系のカオスの多彩さである。このような多彩さをとらえること無くして、統計力学の基礎を語ることはできない。最近、リャプノフ数などの情報から、散逸の起源を語れるかのような議論が横行しているが、高次元ハミルトン系のダイナミックスの奥深さを考えれば、そのような議論の浅薄さがすぐ理解されよう。

本稿では、分子達が出会った後のダイナミックスに終始したが、分子達がどのように出会うか、という問題も興味深い。最近、「分子の社会学 (Molecular Sociology)」[13] を提唱する研究もあり、そこでは、分子レベルにおける出会いと、識別や機能の問題が議論されている。この時、本稿が前提とした「単分子反応論」の枠組みそのものが問われることになる。この点も含めて、力学系の立場からの反応動力学が、どこまで可能なのか、今後の研究の中から考えていきたい。

参考文献

- [1] M.Toda, Dynamics of Chemical Reactions and Chaos, Adv.Chem.Phys., Vol.123 (2002) p153.
- [2] 化学反応の動力学とカオス、物性研究, Vol.74(2000) p597.
- [3] T.Baer and W.L.Hase, Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments (Oxford, 1996).
- [4] S.L.Schultz, J.Qian and J.M.Jean, Separability of Intra- and Intermolecular Vibrational Relaxation Processes In the S_1 State of *trans*-Stilben, J.Phys.Chem., Vol.A101(1997)pp.1000.
- [5] M.J.Davis and S.K.Gray, Unimolecular Reactions and Phase Space Bottleneck, J.Chem.Phys., Vol.84 (1986) p5389.
- [6] C.C.Martens, M.J.Davis and G.S.Ezra, Local Frequency Analysis of Chaotic Motion in Multidimensional Systems: Energy Transport and Bottlenecks in Planar OCS, Chem.Phys.Lett., Vol.142(1987)pp.519.
- [7] K.Yamanouchi, N.Ikeda, S.Tsuchiya, D.M.Jonas, J.K.Lundberg, G.W.Adamson and R.W.Field, Vibrationally Highly Excited Acetylene as Studied by Dispersed Fluorescence and Stimulated Emission Pumping Spectroscopy: Vibrational Assignment of the Feature States, J.Chem.Phys., Vol.95 (1991) p6330.

- [8] R.E.Gillilan and G.S.Ezra, Transport and Turnstiles in Multidimensional Hamiltonian Mappings for Unimolecular Fragmentation: Application to van der Waals Predissociation, J.Chem.Phys.,Vol.94 (1991) p2648.
- [9] S.Wiggins, On the Geometry of Transport in Phase space 1: Transport in k -degrees of freedom Hamiltonian Systems, $2 \leq k < \infty$, Physica D44 (1990) p471.
- [10] T.Komatsuzaki and M. Nagaoka, Study on "Regularity" of the Barrier Recrossing Motion, J.Chem.Phys. Vol.105 (1996) p10838.
- [11] M.Toda. Crisis in Chaotic Scattering of a Highly Excited van der Waals Complex, Phys.Rev.Lett.,Vol.74 (1995) p2670.
- [12] 首藤 啓、研究会「化学反応に特徴的な非平衡非定常現象の解明」におけるパネル討論での問題提起、2002年3月、分子科学研究所。
- [13] Jean-Marie Lehn, Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives, (VCH, Tokyo, 1995).